

DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat

(c) 2003 EPO. All rts. reserv.

13183101

Basic Patent (No,Kind,Date): EP 656644 A1 19950607 <No. of Patents: 016>

METHOD OF MANUFACTURING A CRYSTALLIZED SEMICONDUCTOR
LAYER AND SEMICONDUCTOR DEVICES USING IT. (English; French; German)

Patent Assignee: SEMICONDUCTOR ENERGY LAB (JP)

Author (Inventor): OHTANI HISASHI (JP); MIYANAGA AKIHARU (JP);
TAKEYAMA JUNICHI (JP)

Designated States : (National) DE; FR; GB; NL

IPC: *H01L-021/20;

CA Abstract No: *123(10)129833M; 130(11)146296A; 123(10)129833M

Derwent WPI Acc No: *C 95-202132; C 95-202132

Language of Document: English

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date	
CN 1109211	A	19950927	CN 94112772	A	19941202	
CN 1133489	A	19961016	CN 95120504	A	19951020	
CN 1248757	A	20000329	CN 99117796	A	19990813	
CN 1052565	B	20000517	CN 94112772	A	19941202	
DE 69425632	C0	20000928	DE 69425632	A	19941202	
DE 69425632	T2	20001228	DE 69425632	A	19941202	
EP 656644	A1	19950607	EP 94308974	A	19941202	(BASIC)
EP 984317	A2	20000308	EP 99121017	A	19941202	
EP 984317	A3	20010321	EP 99121017	A	19941202	
EP 656644	B1	20000823	EP 94308974	A	19941202	
JP 7161635	A2	19950623	JP 93339397	A	19931202	
JP 8213636	A2	19960820	JP 95293485	A	19951017	
JP 2860869	B2	19990224	JP 93339397	A	19931202	
KR 271082	B1	20001101	KR 9536493	A	19951020	
US 5585291	A	19961217	US 350114	A	19941129	
US 5869362	A	19990209	US 544004	A	19951017	

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 93339397 A 19931202
JP 94281408 A 19941020
EP 94308974 A3 19941202
JP 95293485 A 19951017
US 544004 A 19951017
US 350114 A2 19941129

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2003 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04869035 **Image available**

SEMICONDUCTOR DEVICE AND ITS MANUFACTURE

PUB. NO.: 07-161635 [JP 7161635 A]

PUBLISHED: June 23, 1995 (19950623)

INVENTOR(s): OTANI HISASHI

MIYANAGA SHOJI

TAKEYAMA JUNICHI

APPLICANT(s): SEMICONDUCTOR ENERGY LAB CO LTD [470730] (A Japanese
Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 05-339397 [JP 93339397]

FILED: December 02, 1993 (19931202)

INTL CLASS: [6] H01L-021/20; H01L-027/12; H01L-029/786; H01L-021/336;
H01L-031/10

JAPIO CLASS: 42.2 (ELECTRONICS -- Solid State Components)

JAPIO KEYWORD:R002 (LASERS); R004 (PLASMA); R096 (ELECTRONIC MATERIALS
-- Glass Conductors); R100 (ELECTRONIC MATERIALS -- Ion Implantation)

ABSTRACT

PURPOSE: To finely control the introducing quantity of a catalizer element
by using a method that uses catalyzer element which helps crystallization
and provides crystalline silicon by specific time heat treatment at a
specific temperature.

CONSTITUTION: An oxide film 13 which contains a catalizer element such as
nickel is formed on an amorphous silicon film 12 formed on a glass board
11, and a crystalline silicon film is provided by four-hour heat treatment
at 550 deg.C. The concentration of the catalizer element in the completed
crystalline silicon film can be finely controlled by adjusting the
concentration of the catalizer element in the oxide film. A semiconductor
element provided with high-quality characteristics is provided by using the
crystalline silicon film.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-161635

(43) 公開日 平成7年(1995)6月23日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/20		8418-4M		
27/12	R			
29/786		9056-4M	H 0 1 L 29/ 78	3 1 1 Y
			31/ 10	A

審査請求 有 請求項の数16 F D (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-339397

(22) 出願日 平成5年(1993)12月2日

(71) 出願人 000153878

株式会社半導体エネルギー研究所
神奈川県厚木市長谷398番地

(72) 発明者 大谷 久

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半
導体エネルギー研究所内

(72) 発明者 宮永 昭治

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半
導体エネルギー研究所内

(72) 発明者 竹山 順一

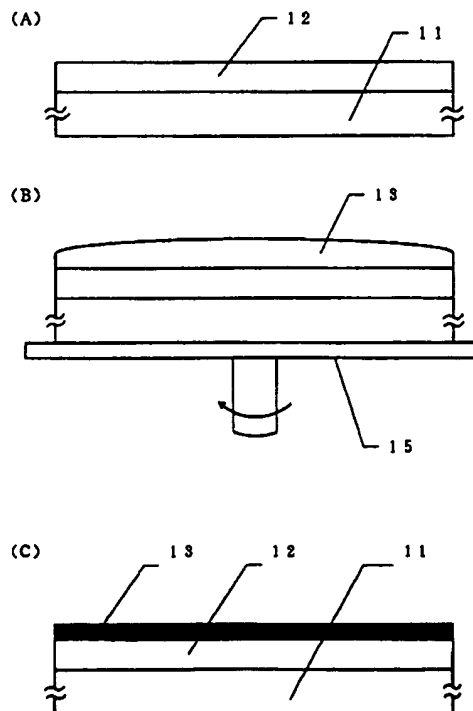
神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半
導体エネルギー研究所内

(54) 【発明の名称】 半導体装置およびその作製方法

(57) 【要約】

【目的】 結晶化を助長する触媒元素を用いて、550℃程度、4時間程度の加熱処理で結晶性珪素を得る方法において、触媒元素の導入量を精密に制御する。

【構成】 ガラス基板11上に形成された非晶質珪素膜12上にニッケル等の触媒元素を含有した酸化膜13を形成し、550℃、4時間の加熱処理を行なうことにより、結晶性珪素膜を得る。上記構成において、酸化膜中の触媒元素の濃度を調整することで、完成した結晶性珪素膜中における触媒元素の濃度を精密に制御することができる。そしてこの結晶性珪素膜を用いることで、高い特性を有する半導体装置を得ることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶性を有する珪素膜を利用して活性領域が絶縁表面を有する基板上に構成された半導体装置であって、

前記活性領域は、非晶質珪素膜に接して該珪素膜の結晶化を助長する触媒元素を含有した薄膜を保持させ、加熱処理を施すことにより形成されたものであることを特徴とする半導体装置。

【請求項2】 結晶性を有する珪素膜を利用して活性領域が絶縁表面を有する基板上に構成された半導体装置であって、

前記活性領域は、非晶質珪素膜に接して該珪素膜の結晶化を助長する触媒元素を含有した酸化膜を保持させ、加熱処理を施すことにより形成されたものであることを特徴とする半導体装置。

【請求項3】 請求項1または請求項2において、触媒元素として、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、In、Sn、Pd、Sn、Pd、P、As、Sbから選ばれた一種または複数種類の元素が用いられたことを特徴とする半導体装置。

【請求項4】 請求項1または請求項2において、触媒元素として、VIII族、IIIB族、IVb族、Vb族元素から選ばれた一種または複数種類の元素が用いられたことを特徴とする半導体装置。

【請求項5】 請求項1または請求項2において、活性領域に形成された半導体装置は、薄膜トランジスタまたはダイオードまたは光センサーであることを特徴とする半導体装置。

【請求項6】 請求項1または請求項2において、前記活性層領域中における触媒元素の濃度が、 $1 \times 10^{16} \text{atoms cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{19} \text{atoms cm}^{-3}$ であることを特徴とする半導体装置。

【請求項7】 請求項1または請求項2において、活性領域はPI、PN、NIで示される接合を少なくとも一つ有することを特徴とする半導体装置。

【請求項8】 非晶質珪素膜に接して該非晶質珪素膜の結晶化を助長する触媒元素単体または前記触媒元素を含む化合物を含有する薄膜を保持させ、前記非晶質珪素膜に前記触媒元素単体または前記触媒元素を含む化合物を含有する酸化膜が接した状態において、加熱処理を施し、前記非晶質珪素膜を結晶化させることを特徴とする半導体装置作製方法。

【請求項9】 非晶質珪素膜に接して該非晶質珪素膜の結晶化を助長する触媒元素単体または前記触媒元素を含む化合物を含有する酸化膜を保持させ、前記非晶質珪素膜に前記触媒元素単体または前記触媒元素を含む化合物を含有する酸化膜が接した状態において、加熱処理を施し、前記非晶質珪素膜を結晶化させることを特徴とする半導体装置作製方法。

【請求項10】 非晶質珪素膜上に該非晶質珪素膜の結

晶化を助長する触媒元素単体を溶解あるいは分散して含有する酸化珪素系被膜形成用塗布液を塗布する工程と、加熱処理を施し前記塗布された酸化珪素系被膜形成用塗布液を酸化膜として形成する工程と、

前記非晶質珪素膜を加熱処理することにより結晶化させる工程と、

を有する半導体装置作製方法。

【請求項11】 請求項8または請求項9または請求項10において、

触媒元素として、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、In、Sn、Pd、Sn、Pd、P、As、Sbから選ばれた一種または複数種類の元素が用いられることを特徴とする半導体装置作製方法。

【請求項12】 請求項8または請求項9または請求項10において、

触媒元素として、VIII族、IIIB族、IVb族、Vb族元素から選ばれた一種または複数種類の元素が用いられることを特徴とする半導体装置作製方法。

【請求項13】 非晶質珪素膜に接して該非晶質珪素膜の結晶化を助長する触媒元素単体または前記触媒元素を含む化合物を含有する薄膜を保持させる工程と、

前記非晶質珪素膜に前記触媒元素単体または前記触媒元素を含む化合物を含有する酸化膜が接した状態において、加熱処理を施し、前記非晶質珪素膜を結晶化させる工程と、

前記結晶化した珪素膜に対しレーザ光または強光を照射し結晶化を助長する工程と、

を有する半導体装置作製方法。

【請求項14】 非晶質珪素膜に接して該非晶質珪素膜の結晶化を助長する触媒元素単体または前記触媒元素を含む化合物を含有する酸化膜を保持させる工程と、

前記非晶質珪素膜に前記触媒元素単体または前記触媒元素を含む化合物を含有する酸化膜が接した状態において、加熱処理を施し、前記非晶質珪素膜を結晶化させる工程と、

前記結晶化した珪素膜に対しレーザ光または強光を照射し結晶化を助長する工程と、

を有する半導体装置作製方法。

【請求項15】 結晶性を有する珪素膜を利用して活性領域が絶縁表面を有する基板上に構成された半導体装置であって、

前記活性領域は、非晶質珪素膜に接して該珪素膜の結晶化を助長する触媒元素を含んだ薄膜を選択的に保持させ、加熱処理を施すことにより前記保持させた領域からその周辺領域へと結晶成長が行われたものであることを特徴とする半導体装置。

【請求項16】 結晶性を有する珪素膜を利用して活性領域が絶縁表面を有する基板上に構成された半導体装置であって、

前記活性領域は、非晶質珪素膜に接して該珪素膜の結晶

化を助長する触媒元素を含んだ酸化膜を選択的に保持させ、加熱処理を施すことにより前記保持させた領域からその周辺領域へと結晶成長が行われたものであることを特徴とする半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は結晶性を有する半導体を用いた半導体装置およびその作製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】薄膜半導体を用いた薄膜トランジスタ（以下TFT等）が知られている。このTFTは、基板上に薄膜半導体を形成し、この薄膜半導体を用いて構成されるものである。このTFTは、各種集積回路に利用されているが、特に電気光学装置特にアクティブマトリックス型の液晶表示装置の各画素の設けられたスイッチング素子、周辺回路部分に形成されるドライバ素子として注目されている。

【0003】TFTに利用される薄膜半導体としては、非晶質珪素膜を用いることが簡便であるが、その電気的特性が低いという問題がある。TFTの特性向上を得るためには、結晶性を有するシリコン薄膜を利用するばよい。結晶性を有するシリコン膜は、多結晶シリコン、ポリシリコン、微結晶シリコン等と称されている。この結晶性を有するシリコン膜を得るためには、まず非晶質珪素膜を形成し、しかる後に加熱によって結晶化さればよい。

【0004】しかしながら、加熱による結晶化は、加熱温度が600℃以上の温度で10時間以上の時間を掛けることが必要であり、基板としてガラス基板を用いることが困難であるという問題がある。例えばアクティブ型の液晶表示装置に用いられるコーニング7059ガラスはガラス歪点が593℃であり、基板の面積積化を考慮した場合、600℃以上の加熱には問題がある。

【0005】【発明の背景】本発明者らの研究によれば、非晶質珪素膜の表面にニッケルやパラジウム、さらには鉛等の元素を微量に堆積させ、しかる後に加熱することで、550℃、4時間程度の処理時間で結晶化を行なえることが判明している。

【0006】上記のような微量な元素（結晶化を助長する触媒元素）を導入するには、プラズマ処理や蒸着、さらにはイオン注入を利用すればよい。プラズマ処理とは、平行平板型あるいは陽光柱型のプラズマCVD装置において、電極として触媒元素を含んだ材料を用い、窒素または水素等の雰囲気中でプラズマを生じさせることによって非晶質珪素膜に触媒元素の添加を行なう方法である。

【0007】しかしながら、上記のような元素が半導体中に多量に存在していることは、これら半導体を用いた装置の信頼性や電気的安定性を阻害するものであり好ましいことではない。

【0008】即ち、上記のニッケル等の結晶化を助長する元素（以下本明細書では触媒元素と言う）は、非晶質珪素を結晶化させる際には必要であるが、結晶化した珪素中には極力含まれないようにすることが望ましい。この目的を達成するには、触媒元素として結晶性珪素中で不活性な傾向が強いものを選ぶと同時に、結晶化に必要な触媒元素の量を極力少なくし、最低限の量で結晶化を行なう必要がある。そしてそのためには、上記触媒元素の添加量を精密に制御して導入する必要がある。

【0009】また、ニッケルを触媒元素とした場合、非晶質珪素膜を成膜し、ニッケル添加をプラズマ処理法によって行ない結晶性珪素膜を作製し、その結晶化過程等を詳細に検討したところ以下の事項が判明した。

（1）プラズマ処理によってニッケルを非晶質珪素膜上に導入した場合、熱処理を行なう以前に既に、ニッケルは非晶質珪素膜中のかなりの深さの部分まで侵入している。

（2）結晶の初期核発生は、ニッケルを導入した表面から発生している。

（3）蒸着法でニッケルを非晶質珪素膜上に成膜した場合であっても、プラズマ処理を行なった場合と同様に結晶化が起こる。

（4）ニッケルを多量に添加した非晶質珪素膜をレーザー光により結晶化処理を施す、あるいは熱結晶化の後にレーザー光によって結晶性を高める処理を施した場合、ニッケルが表面に析出してしまい、半導体の活性層としては使用できない。

【0010】上記事項の特に1～3から、プラズマ処理によって導入されたニッケルが全て効果的に機能していないということが結論される。即ち、多量のニッケルが導入されても十分に機能していないニッケルが存在していると考えられる。このことから、ニッケルと珪素が接している点（面）が低温結晶化の際に機能していると考えられる。そして、可能な限りニッケルは微細に原子状に分散していることが必要であることが結論される。即ち、「必要なのは非晶質珪素膜の表面近傍に低温結晶化が可能な範囲内で可能な限り低濃度のニッケルが原子状で分散して導入されればよい」ということが結論される。

【0011】非晶質珪素膜の表面近傍のみに極微量のニッケルを導入する方法、言い換えるならば、非晶質珪素膜の表面近傍のみ結晶化を助長する触媒元素を極微量導入する方法としては、蒸着法を挙げることができるが、蒸着法は制御性が悪く、触媒元素の導入量を厳密に制御することが困難であるという問題がある。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、触媒元素を用いた600℃以下の熱処理による結晶性を有する薄膜珪素半導体の作製において、

（1）触媒元素の量を制御して導入し、その量を最小限

の量とする。

(2) 生産性の高い方法とする。

といった要求を満たすことを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を満足するために以下の手段を用いて結晶性を有した珪素膜を得る。非晶質珪素膜に接して該非晶質珪素膜の結晶化を助長する触媒元素単体または前記触媒元素を含む薄膜を保持させ、前記非晶質珪素膜に前記触媒元素単体または前記触媒元素を含む化合物が接した状態において、加熱処理を施し、前記非晶質珪素膜を結晶化させる。この際、触媒元素は非晶質珪素膜内に拡散し、触媒作用として結晶化を助長する。そして、上記触媒元素を含んだ薄膜として特に酸化珪素膜を用い、非晶質珪素膜に接して該非晶質珪素膜の結晶化を助長する触媒元素単体または前記触媒元素を含む酸化膜を保持させ、前記非晶質珪素膜に前記触媒元素単体または前記触媒元素を含む化合物が接した状態において、加熱処理を施し、前記非晶質珪素膜を結晶化させるものである。この際、触媒元素は非晶質珪素膜内に拡散し、触媒作用として結晶化を助長する。

【0014】代表的には、触媒元素を含む酸化珪素系被膜形成用塗布液に触媒元素を所定の濃度で含有させ、この塗布液を用いて非晶質珪素膜表面に触媒元素を含有した酸化珪素膜を形成し、しかる後に加熱処理を施すことによって上記構成は実現される。ここで酸化珪素系被膜形成用塗布液を用いるのは、非晶質珪素膜の結晶化温度まで耐えうる材料であって、半導体プロセスに適合し、一般的に入手しやすいという純粋に工業的なメリットからである。即ち、本発明の思想から言えば、結晶化温度以上まで薄膜として存在可能であって、その内部に触媒元素を含有可能であればどのような材料でも良い。例えば、アルミナの微細な粉末を有機溶媒に分散させたものを溶液とし、その中に触媒元素を添加したものをを用いても良い。

【0015】特に本発明においては、非晶質珪素膜の表面に接して触媒元素が導入されることが特徴である。このことは、触媒元素の量を制御する上で極めて重要である。

【0016】さらにこの結晶性珪素膜を用いて半導体装置のPN、PI、NIその他の電氣的接合を少なくとも1つ有する活性領域を構成することの特徴とする。半導体装置としては、薄膜トランジスタ(TFT)、ダイオード、光センサを用いることができる。

【0017】本発明の構成を採用することによって以下に示すような基本的な有意性を得ることができる。

(a) 溶液中における触媒元素濃度は、予め厳密に制御し結晶性をより高めかつその元素の量をより少なくすることが可能である。

(b) 溶液と非晶質珪素膜の表面とが接触していれば、

触媒元素の非晶質珪素への導入量は、溶液中における触媒元素の濃度によって決まる。

(c) 非晶質珪素膜の表面に吸着する触媒元素が主に結晶化に寄与することとなるので、必要最小限度の濃度で触媒元素を導入できる。

【0018】非晶質珪素膜上に結晶化を助長する元素を含有させた溶液を塗布する方法としては、珪素化合物および添加物を有機溶剤に溶解した溶液を用い、この溶液中に触媒元素を所定の濃度で含有させればよい。このような溶液としては、代表的には東京応化工業株式会社のOCD(Ohka Diffusion Source)を用いることができる。これらの酸化珪素系被膜形成用塗布液は、例えば上記OCDはシラノール系のモノマーあるいはオリゴマー等をアルコール、ケトン等の有機溶媒に溶解させたものであり、他のメーカーのものには酸化珪素の微粉末を有機溶媒に分散させたもの等があるが、これらの違いは本発明における触媒元素の支持体として用いるという構成においては全く影響がない。

【0019】例えば溶液として上記OCDを用い、触媒としてニッケルを用いた場合、以下のような方法を採用することができる。

(1) OCDに直接ニッケル化合物を添加する方法。

(2) ニッケル化合物を溶媒に溶かし溶液を作製し、該溶液をOCDに添加する方法。

【0020】上記(1)の方法を採用した場合、ニッケル化合物としては、OCDの溶媒に溶けるものであることが必要である。例えば、ニッケルアセチルアセトネート、2-エチルヘキサン酸ニッケルをニッケル化合物として用いることができる。

【0021】上記(2)の方法を採用した場合、ニッケル化合物の溶液としては、水、アルコール、エステル、ケトン等を用いることができるが、好ましくはOCDの溶媒として用いられているものと同一のものをを用いることが望ましい。

【0022】この場合、ニッケルはニッケル化合物として導入される。このニッケル化合物としては、代表的には臭化ニッケル、酢酸ニッケル、蔞酸ニッケル、塩化ニッケル、沃化ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、蟻酸ニッケル、ニッケルアセチルアセトネート、4-シクロヘキシル酪酸ニッケル、から選ばれたものをアルコールに溶かして用いることができる。

【0023】また触媒元素を含有させた溶液に界面活性剤を添加することも有用である。また被形成面に密着剤例えば東京応化工業のOAPの如きHMDS(ヘキサメチルジシラザン)を用いることにより、被形成面に対する密着性を高めることができる。

【0024】以上述べたのは、触媒元素であるニッケルが完全に溶解した溶液を用いる例であるが、ニッケルが完全に溶解していなくとも、ニッケル単体あるいはニッケルの化合物からなる粉末が分散媒中に均一に分散した

エマルジョンの如き材料をOCDに混合して用いてもよい。

【0025】なおこれらのことは、触媒元素としてニッケル以外の材料を用いた場合であっても同様である。

【0026】溶液に含ませる触媒元素の量は、その溶液の種類にも依存するが、概略の傾向としてはニッケル量としてOCDの酸化珪素を2.0wt%を含む溶液に対して20~5000ppm好ましくは200~2000ppmとすることが適当である。

【0027】また、触媒元素を含んだOCD溶液により形成される酸化膜を選択的に設けることにより、結晶成長を選択的に行なうことができる。特にこの場合、酸化膜が形成されなかった領域に向かって、酸化膜が形成された領域から珪素膜の面に概略平行な方向に結晶成長を行なうことができる。この珪素膜の面に概略平行な方向に結晶成長が行なわれた領域を本明細書中においては横方向に結晶成長した領域ということとする。

【0028】またこの横方向に結晶成長が行なわれた領域は、触媒元素の濃度が低いことが確かめられている。半導体装置の活性層領域として、結晶性珪素膜を利用することは有用であるが、活性層領域中における不純物の濃度は一般に低い方が好ましい。従って、上記横方向に結晶成長が行なわれた領域を用いて半導体装置の活性層領域を形成することはデバイス作製上有用である。

【0029】本発明においては、触媒元素としてニッケルを用いた場合に最も顕著な効果を得ることができるが、その他利用できる触媒元素の種類としては、好ましくはNi、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、In、Sn、Pd、Sn、P、As、Sbを利用することができる。また、VIII族元素、IIb、IVb、Vb元素から選ばれた一種または複数種類の元素を利用することもできる。

【0030】

【作用】非晶質珪素膜に接して触媒元素を含有した酸化珪素膜を設け、加熱処理を施すことにより、酸化珪素膜中から非晶質珪素膜中へ触媒元素を拡散させ、この拡散した触媒元素によって、非晶質珪素膜の結晶性を助長させることができる。この際、酸化珪素膜中における触媒元素の拡散係数は、非晶質珪素膜中のそれに比較して非常に小さいため、結果として結晶化に際して触媒として機能するのは、酸化珪素膜と非晶質珪素膜との界面近傍に存在する極微量の触媒元素だけである。従って、必要最小限の触媒元素を用いて非晶質珪素膜の結晶化を行なうことができる。

【0031】また、加熱処理の温度や時間によって、非晶質珪素膜中に拡散する触媒元素の量を制御することができる。

【0032】

【実施例】（実施例1）

【0033】本実施例では、結晶化を助長する触媒元素

を含有させたOCD溶液を用いて、非晶質珪素膜上に前記触媒元素を含んだ酸化膜を形成し、しかる後に加熱により結晶化させる例である。

【0034】本実施例においては、基板11としてコーニング7059ガラスを用いる。またその大きさは100mm×100mmとする。

【0035】まず、非晶質珪素膜12をプラズマCVD法やLPCVD法によって100~1500Å形成する。ここでは、1000Åの厚さに成膜する。（図1（A））

【0036】そして、汚れ及び自然酸化膜を取り除くためにフッ酸処理を行い、その後触媒元素としてニッケルを含有する酸化膜13を成膜する。この酸化膜13は、以下のような原料を用いて作製したものである。

【0037】まずベースとして、東京応化製のOCD Type 2 Si59000を用い、このOCD溶液とニッケル(II)アセチルアセトネートを酢酸メチルに溶解したものとを混合し、SiO₂が2.0wt%、ニッケルが200~2000ppmとなるように調整した溶液を作製する。

【0038】この溶液を非晶質珪素膜12表面に10ml滴下し、スピナー15を用い、2000rpmで15秒スピコートを行なう。そしてプリベークを250℃で30分間行うことによって、ニッケルを含有した酸化珪素膜13を約1300Åの厚さに形成する。このプリベークの温度は、ニッケル化合物の分解温度に鑑みて決定すればよい。

【0039】そして、加熱炉において、窒素雰囲気中において550度、4時間の加熱処理を行う。この結果、基板11上に形成された結晶性を有する珪素薄膜12を得ることができる。

【0040】上記の加熱処理は450度以上の温度で行うことができるが、温度が低いと加熱時間を長くしなければならず、生産効率が低下する。また、550度以上とすると基板として用いるガラス基板の耐熱性の問題が表面化してしまう。

【0041】本実施例においては、非晶質珪素膜上に触媒元素を導入する方法を示したが、非晶質珪素膜下に触媒元素を導入する方法を採用してもよい。この場合は、非晶質珪素膜の成膜前に触媒元素を含有した酸化膜を下地として形成し、しかる後に溶液を用いて、下地膜上に触媒元素を導入すればよい。

【0042】OCD溶液中におけるニッケル元素の濃度は、OCD溶液中のSiO₂の濃度との相関で決定されるものであり、一義的に決まるものではない。また、結晶化の際の加熱温度および加熱時間によっても、OCDから形成された酸化珪素膜から結晶性珪素膜中へ拡散する量が異なるため、これらの因子も考慮した上でニッケル元素の濃度を決定する必要がある。

【0043】（実施例2）本実施例は、触媒元素である

ニッケル元素が添加された酸化珪素膜を非晶質珪素膜上に選択的に設け、結晶化を選択的に行なう例である。

【0044】図2に本実施例における作製工程の概略を示す。まず、ガラス基板（コーニング7059、10cm角）21上にプラズマCVD法で非晶質珪素膜22を1000Åの厚さに形成する。

【0045】そして、汚れ及び自然酸化膜を取り除くためにフッ酸処理を行い、その後触媒元素としてニッケルを含有する酸化膜23を成膜する。この酸化膜22は、以下のような原料を用いて作製したものである。

【0046】まずベースとして、東京応化製のOCD Type 2 Si20000を用い、このOCD溶液に直接ニッケル(II)アセチルアセトネートを混合する。この際、ニッケルに換算して濃度が200~2000ppmとなるように調整した溶液を作製する。

【0047】この溶液を非晶質珪素膜22表面に10ml滴下し、スピナーを用い、2000rpmで15秒スピコートを行なう。そしてプリベークを250℃で30分間行うことによって、ニッケルを含有した酸化珪素膜13を約1300Åの厚さに形成する。このプリベークの温度は、ニッケル(II)アセチルアセトネートの分解が235℃程度で終了することに鑑みて決定された温度であるが、この温度が高すぎると、プリベークの最中に非晶質珪素膜中にニッケル元素が拡散してしまうので注意が必要である。

【0048】次に、ニッケルが添加酸化珪素膜23を所望の形状にパターニングする。この工程は通常のフォトリソ工程で行なわれる。このOCDを用いて形成されたプリベーク後の酸化珪素膜23は、1/100HFに対するエッチングレートが数十Å/秒と極めて早いので、非晶質珪素膜22に殆どダメージを与えることなく、パターニングが可能である。この工程において、ニッケルを導入せんとする領域に酸化珪素膜23が残存するようにパターニングが行なわれる。なおこのパターニングの工程において、よりきれいなパターニングを行なうためには、ドライエッチングを利用することが好ましい。

【0049】そして上記パターニング工程において用いられたレジストマスクを剥離し、非常に薄いフッ酸（1/100以下）により、洗浄を行なう。この濃度が高いと酸化珪素膜23がダメージを受けてしまうので注意が必要である。

【0050】次に加熱炉において、加熱処理を行なう。この加熱処理は窒素雰囲気中において550度、4時間である。この加熱処理の結果、基板21上に形成された結晶性を有する珪素薄膜22を得ることができる。

【0051】上記の加熱処理は450度以上の温度で行うことができるが、温度が低いと加熱時間を長くしなければならず、生産効率が低下する。また、550度以上とすると基板として用いるガラス基板の耐熱性の問題が

表面化してしまう。

【0052】この際、ニッケルが導入された部分24の領域から矢印で示されるように、ニッケルが導入されなかった領域25へと横方向に結晶成長が行われる。この横方向に結晶成長が行なわれた領域は、概略〈111〉軸方向に結晶成長が行われていることが確認されている。

【0053】本実施例において、溶液濃度、加熱温度、加熱時間を変化させることにより、ニッケルが直接導入された領域におけるニッケルの濃度を $1 \times 10^{16} \text{ atoms cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{19} \text{ atoms cm}^{-3}$ の範囲で制御可能であり、同様に横成長領域の濃度をそれ以下に制御することが可能である。また、ニッケルを含有した酸化珪素膜23の厚さには、その厚さがある一定以上の値であれば珪素膜中へのニッケル元素の添加量にほとんど影響しないことが判明している。これは、酸化珪素膜中のニッケルの拡散係数が非常に小さく、触媒として機能するのは、非晶質珪素膜22との界面近傍の数十Åに存在するニッケル元素のみであるからと考えられる。

【0054】本実施例で示したような方法によって形成された結晶珪素膜は、耐フッ酸性が良好であるという特徴がある。本発明者らによる知見によれば、ニッケルをプラズマ処理で導入し、結晶化させた結晶性珪素膜は、耐フッ酸性が低い。

【0055】例えば、結晶性珪素膜上にゲイト絶縁膜や層間絶縁膜として機能する酸化珪素膜を形成し、しかる後に電極の形成のために穴開け工程を経て、電極を形成をする作業が必要とされる場合がある。このような場合、酸化珪素膜をバッファフッ酸によって除去する工程が普通採用される。しかしながら、結晶性珪素膜の耐フッ酸性が低い場合、酸化珪素膜のみを取り除くことは困難であり、結晶性珪素膜をもエッチングしてしまうという問題がある。

【0056】しかしながら、結晶性珪素膜が耐フッ酸性を有している場合、酸化珪素膜と結晶性珪素膜のエッチングレートの違い（選択比）を大きくとることができるので、酸化珪素膜のみを選択的に除去でき、作製工程上極めて有意なものとなる。

【0057】以上述べたように、横方向に結晶が成長した領域は触媒元素の濃度が小さく、しかも結晶性が良好であるので、この領域を半導体装置の活性領域として用いることは有用である。例えば、薄膜トランジスタのチャネル形成領域として利用することは極めて有用である。

【0058】〔実施例3〕本実施例は、実施例2と異なる方法によって、結晶化を選択的に行なう例である。図3に本実施例の作製工程を示す。まずガラス基板31上に非晶質珪素膜32をプラズマCVD法により1000Åの厚さに形成する。そして、マスクとなる酸化珪素膜33を1000Åの厚さにスパッタ法で形成し、所望の形状にパターニングする。この酸化珪素膜32が存在し

ない領域にニッケルが直接導入されることとなる。

【0059】そして、汚れ及び自然酸化膜を取り除くためにフッ酸処理を行い、その後触媒元素としてニッケルを含有する酸化膜34を成膜する。この酸化膜34は、以下のような原料を用いて作製したものである。

【0060】まずベースとして、東京応化製のOCD Type 2 Si59000を用い、このOCD溶液に直接2-エチルヘキサン酸ニッケル溶液を混合する。この際、 SiO_2 に換算して4.0wt%、ニッケルに換算して200~2000ppmの濃度となるように調整した溶液を作製する。

【0061】この溶液を非晶質珪素膜32表面に10ml滴下し、スピナーを用い、2000rpmで15秒スピコートを行なう。この工程において、図3(A)に示されるようなマスクとなる酸化珪素膜33によって形成される段差がほぼ消失する。そしてプリベークを350℃で60分間行うことによって、ニッケルを含有した酸化珪素膜34を形成する。このプリベーク工程において、酸化珪素膜34中から非晶質珪素膜32中へと35で示される部分からニッケルの拡散が行なわれる。従って、このプリベーク工程の温度と時間を制御することにより、非晶質珪素膜に導入されるニッケルの濃度を制御することができる。また、この35で示される領域にはニッケルを含んだ極めて薄い膜が形成されている。

【0062】上記プリベーク工程の終了後に、必要に応じて酸化珪素膜34を取り除く。OCDを用いて形成された酸化珪素膜34は非常にエッチング速度が早いので、マスクとして機能する酸化珪素膜33を残存させたまま選択的に取り除くことができる。なお、この際エッチングを過度に行い過ぎると、前記35の領域に形成されているニッケルを含んだ膜が取り除かれてしまい、非晶質珪素膜中にニッケルを有効に添加できなくなる。

【0063】そして、加熱処理を施すことにより、非晶質珪素膜32の結晶化を行なう。この加熱処理は窒素雰囲気中において550℃、4時間で行なわれる。この際、ニッケルが直接導入された領域36から、マスク33によってニッケルの導入が行なわれなかった領域37へと、矢印で示されるような横方向への結晶成長が行なわれる。

【0064】〔実施例4〕本実施例は、触媒元素であるニッケル元素が添加された酸化珪素膜を非晶質珪素膜上に選択的に設け、結晶化を選択的に行ないさらにレーザー光の照射により結晶化を助長せしめた構成に関する。

【0065】図4に本実施例における作製工程の概略を示す。まず、ガラス基板(コーニング7059、10cm角)41上にプラズマCVD法で非晶質珪素膜42を1000Åの厚さに形成する。

【0066】そして、汚れ及び自然酸化膜を取り除くためにフッ酸処理を行い、その後触媒元素としてニッケルを含有する酸化膜43を成膜する。この酸化膜42は、

以下のような原料を用いて作製したものである。

【0067】まずベースとして、東京応化製のOCD Type 2 Si20000を用い、このOCD溶液に直接ニッケル(II)アセチルアセトネートを混合する。この際、ニッケルに換算して濃度が200~2000ppmとなるように調整した溶液を作製する。

【0068】この溶液を非晶質珪素膜22表面に10ml滴下し、スピナーを用い、2000rpmで15秒スピコートを行なう。そしてプリベークを250℃で30分間行うことによって、ニッケルを含有した酸化珪素膜43を約300Åの厚さに形成する。このプリベークの温度は、ニッケル(II)アセチルアセトネートの分解が235℃程度で終了することに鑑みて決定された温度であるが、この温度が高すぎると、プリベークの最中に非晶質珪素膜中にニッケル元素が拡散してしまうので注意が必要である。

【0069】次に、ニッケルが添加酸化珪素膜43を所望の形状にパターニングする。この工程は通常のフォトリソ工程で行なわれる。このOCDを用いて形成されたこの酸化珪素膜43は、エッチングレートが数十Å/秒と極めて早いので、非晶質珪素膜42に殆どダメージを与えることなく、パターニングが可能である。この工程において、ニッケルを導入せんとする領域に酸化珪素膜43が残存するようにパターニングが行なわれる。

【0070】そして上記パターニング工程において用いられたレジストマスクを剥離し、非常に薄いフッ酸(1/100以下)により、洗浄を行なう。この濃度が高いと酸化珪素膜23がダメージを受けてしまうので注意が必要である。

【0071】次に加熱炉において、加熱処理を行なう。この加熱処理は窒素雰囲気中において550度、4時間である。この加熱処理の結果、基板41上に形成された結晶性を有する珪素薄膜42を得ることができる。

【0072】上記の加熱処理は450度以上の温度で行うことができるが、温度が低いと加熱時間を長くしなければならず、生産効率が低下する。また、550度以上とすると基板として用いるガラス基板の耐熱性の問題が表面化してしまう。

【0073】この際、ニッケルが導入された部分44の領域から矢印で示されるように、ニッケルが導入されなかった領域45へと横方向に結晶成長が行われる。この横方向に結晶成長が行なわれた領域は、概略(111)軸方向に結晶成長が行われていることが確認されている。

【0074】本実施例において、溶液濃度、加熱温度、加熱時間を変化させることにより、ニッケルが直接導入された領域におけるニッケルの濃度を $1 \times 10^{16} \text{atoms cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{19} \text{atoms cm}^{-3}$ の範囲で制御可能であり、同様に横成長領域の濃度をそれ以下に制御することが可能である。また、ニッケルを含有した酸化珪素膜23の厚さには、その厚さがある一定以上の値であれば珪

素膜中へのニッケル元素の添加量にほとんど影響しないことが判明している。これは、酸化珪素膜中のニッケルの拡散係数が非常に小さく、触媒として機能するのは、非晶質珪素膜22との界面近傍の数十Åに存在するニッケル元素のみであるからと考えられる。

【0075】さらに本実施例では、46で示されるようにレーザ光の照射を全面に行い、結晶化をより助長させる。レーザ光は、例えばKrFエキシマレーザ（波長248nm）を用い、 $200\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 350\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、例えば $350\text{mJ}/\text{cm}^2$ のエネルギー密度で照射を行なう。

【0076】この際に、ニッケルが直接に添加された領域44は横成長部分45に比較して、耐レーザ性が悪い。酸化珪素膜43はその保護膜としても機能する。

【0077】酸化珪素膜43を残存させてレーザ照射を行なう場合は、基板温度をあまり高くしない方がよい。具体的には、300℃以下とすることが好ましい。これは、酸化珪素膜43からのニッケルの拡散を防ぐためである。また、酸化珪素膜43を取り除いてからレーザ光を照射する場合には、基板を加熱してもよい。ただし、44の領域へのレーザ光によるダメージが問題となるので、レーザ光の強度を調整する必要がある。

【0078】このようにして、レーザ光の照射によって結晶化を助長することによって、非晶質珪素膜を単にレーザ光の照射によって結晶化させた場合に比較して、さらに高い結晶性を得ることができる。

【0079】なお本実施例においては、レーザ光を用いたが、強光特に赤外光の照射によってもよい。赤外光はガラス基板には吸収されにくいので、珪素膜のみを選択的に加熱することができ、有用である。この赤外光の照射による工程はRTA（ラビット・サーマル・アニール）またはRTP（ラビット・サーマル・プロセス）と呼ばれる。

【0080】（実施例5）本実施例は、本発明の方法を利用して作製した結晶性珪素膜を用いて、アクティブマトリックス型の液晶表示装置の各画素部分に設けられるTFITを作製する例を示す。なお、TFITの応用範囲としては、液晶表示装置のみではなく、一般に言われる薄膜集積回路に利用できるというまでもない。

【0081】図5に本実施例の作製工程の概要を示す。まずガラス基板上に下地の酸化珪素膜（図示せず）を2000Åの厚さに成膜する。この酸化珪素膜は、ガラス基板からの不純物の拡散を防ぐために設けられる。

【0082】そして、非晶質珪素膜104をプラズマCVD法により1000Åの厚さに成膜し、の上に実施例1と同様な工程により、ニッケルを含有した酸化珪素膜100を形成する。（図5（A））

【0083】この状態で加熱処理を施し、珪素膜104は結晶性珪素膜に変成される。その後バッファフッ酸によって酸化珪素膜100を取り除き、さらに結晶性珪素

膜を所定の形状にパターニングして島状の活性領域を形成する。この活性領域にはTFITのソース/ドレイン領域、チャネル形成領域が形成される。

【0084】そして、厚さ200～1500Å、ここでは1000Åの酸化珪素105を形成する。この酸化珪素膜はゲイト絶縁膜としても機能する。（図5（B））

【0085】上記酸化珪素膜105の作製には注意が必要である。ここでは、TEOSを原料とし、酸素とともに基板温度150～600℃、好ましくは300～450℃で、RFプラズマCVD法で分解・堆積した。TEOSと酸素の圧力比は1:1～1:3、また、圧力は0.05～0.5torr、RFパワーは100～250Wとした。あるいはTEOSを原料としてオゾンガスとともに減圧CVD法もしくは常圧CVD法によって、基板温度を350～600℃、好ましくは400～550℃として形成した。成膜後、酸素もしくはオゾンの雰囲気中400～600℃で30～60分アニールした。

【0086】この状態でKrFエキシマレーザ（波長248nm、パルス幅20nsec）あるいはそれと同等な強光を照射することで、シリコン領域104の結晶化を助長させてもよい。特に、赤外光を用いたRTA（ラビットサーマルアニール）は、ガラス基板を加熱せずに、珪素のみを選択的に加熱することができ、しかも珪素と酸化珪素膜との界面における界面準位を減少させることができるので、絶縁ゲイト型電界効果半導体装置の作製においては有用である。

【0087】その後、厚さ2000Å～1μmのアルミニウム膜を電子ビーム蒸着法によって形成して、これをパターニングし、ゲイト電極106を形成する。アルミニウムにはスカンジウム（Sc）を0.15～0.2重量%ドーピングしておいてもよい。次に基板をpH≒7、1～3%の酒石酸のエチレングリコール溶液に浸し、白金を陰極、このアルミニウムのゲイト電極を陽極として、陽極酸化を行う。陽極酸化は、最初一定電流で220Vまで電圧を上げ、その状態で1時間保持して終了させる。本実施例では定電流状態では、電圧の上昇速度は2～5V/分が適当である。このようにして、厚さ1500～3500Å、例えば、2000Åの陽極酸化物109を形成する。（図5（B））

【0088】その後、イオンドーピング法（プラズマドーピング法ともいう）によって、各TFITの島状シリコン膜中に、ゲイト電極部をマスクとして自己整合的に不純物（燐）を注入した。ドーピングガスとしてはフォスフィン（PH₃）を用いた。ドーピング量は、 $1 \sim 4 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ とする。

【0089】さらに、図5（C）に示すようにKrFエキシマレーザ（波長248nm、パルス幅20nsec）を照射して、上記不純物領域の導入によって結晶性の劣化した部分の結晶性を改善させる。レーザのエネルギー密度は150～400mJ/cm²、好ましく

は $200\sim 250\text{mJ}/\text{cm}^2$ である。こうして、N型不純物(燐)領域108、109を形成する。これらの領域のシート抵抗は $200\sim 800\Omega/\square$ であった。

【0090】この工程において、レーザーを用いるかわりに、フラッシュランプを使用して短時間に $1000\sim 1200^\circ\text{C}$ (シリコンモニターの温度)まで上昇させ、試料を加熱する、いわゆるRTA(ラピッド・サーマル・アニール)(RTP、ラビット・サーマル・プロセスともいう)等のレーザ光と同等の強光を用いてもよい。

【0091】その後、全面に層間絶縁物110として、TEOSを原料として、これと酸素とのプラズマCVD法、もしくはオゾンとの減圧CVD法あるいは常圧CVD法によって酸化珪素膜を厚さ 3000\AA 形成する。基板温度は $250\sim 450^\circ\text{C}$ 、例えば、 350°C とする。成膜後、表面の平坦性を得るため、この酸化珪素膜を機械的に研磨する。さらに、スパッタ法によってITO被膜を堆積し、これをバターニングして画素電極111とする。(図5(D))

【0092】そして、層間絶縁物110をエッチングして、図5(E)に示すようにTFTのソース/ドレインにコンタクトホールを形成し、クロムもしくは窒化チタンの配線112、113を形成し、配線113は画素電極111に接続させる。

【0093】プラズマ処理を用いてニッケルを導入した結晶性珪素膜は、酸化珪素膜に比較してバッファフッ酸に対する選択性が低いので、上記コンタクトホールの形成工程において、エッチングされてしまうことが多かった。

【0094】しかし、本実施例のように 10ppm の低濃度で水溶液を用いてニッケルを導入した場合には、耐フッ酸性が高いので、上記コンタクトホールの形成が安定して再現性よく行なうことができる。

【0095】最後に、水素中で $300\sim 400^\circ\text{C}$ で0.1~2時間アニールして、シリコンの水素化を完了する。このようにして、TFTが完成する。そして、同時に作製した多数のTFTをマトリクス状に配列せしめてアクティブマトリクス型液晶表示装置として完成する。このTFTは、ソース/ドレイン領域108/109とチャネル形成領域114を有している。また115がN1の電氣的接合部分となる。

【0096】本実施例の構成を採用した場合、活性層中に存在するニッケルの濃度は、 $3\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 程度あるいはそれ以下の、 $1\times 10^{16}\text{atoms cm}^{-3}\sim 3\times 10^{18}\text{atoms cm}^{-3}$ であると考えられる。

【0097】〔実施例6〕本実施例においては、非晶質珪素膜にニッケルを選択的に導入し、その部分から横方向(基板に平行な方向)に結晶成長した領域を用いて電子デバイスを形成する例を示す。このような構成を採用した場合、デバイスの活性層領域におけるニッケル濃度をさらに低くすることができ、デバイスの電氣的安定性

や信頼性の上から極めて好ましい構成とすることができ

【0098】本実施例は、アクティブマトリクスの画素の制御に用いられるTFTの作製工程に関するものである。図6に本実施例の作製工程を示す。まず、基板201を洗浄し、TEOS(テトラ・エトキシ・シラン)と酸素を原料ガスとしてプラズマCVD法によって厚さ 2000\AA の酸化珪素の下地膜202を形成する。そして、プラズマCVD法によって、厚さ $500\sim 1500\text{\AA}$ 、例えば 1000\AA の真性(I型)の非晶質珪素膜203を成膜する。次に連続的に厚さ $500\sim 2000\text{\AA}$ 、例えば 1000\AA の酸化珪素膜205をプラズマCVD法によって成膜する。そして、酸化珪素膜205を選択的にエッチングして、非晶質珪素の露出した領域206を形成する。

【0099】そして実施例3に示した方法により結晶化を助長する触媒元素であるニッケル元素を含んだ酸化膜207を形成する。詳細な工程順序や条件は実施例3で示したものと同一である。

【0100】実施例3に示したような所定のプリバーク工程の後、酸化膜207を取り除き、窒素雰囲気下で $500\sim 620^\circ\text{C}$ 、例えば 550°C 、4時間の加熱アニールを行い、珪素膜203の結晶化を行う。結晶化は、ニッケルと珪素膜が接触した領域206を出発点として、矢印で示されるように基板に対して平行な方向に結晶成長が進行する。図においては領域204はニッケルが直接導入されて結晶化した部分、領域203は横方向に結晶化した部分を示す。この203で示される横方向への結晶は、 $25\mu\text{m}$ 程度である。またその結晶成長方向は概略(111)軸方向であることが確認されている。

(図6(A))

【0101】次に、酸化珪素膜205を除去する。この際、領域206の表面に形成される酸化膜も同時に除去する。そして、珪素膜204をバターニング後、ドライエッチングして、島状の活性層領域208を形成する。この際、図6(A)で206で示された領域は、ニッケルが直接導入された領域であり、ニッケルが高濃度に存在する領域である。また、結晶成長の先端にも、やはりニッケルが高濃度に存在することが確認されている。これらの領域では、その中間の領域に比較してニッケルの濃度が高いことが判明している。したがって、本実施例においては、活性層208において、これらのニッケル濃度の高い領域がチャネル形成領域と重ならないようにした。

【0102】その後、 100% の水蒸気を含む 10気圧 、 $500\sim 600^\circ\text{C}$ の、代表的には 550°C の雰囲気中において、1時間放置することによって、活性層(珪素膜)208の表面を酸化させ、酸化珪素膜209を形成する。酸化珪素膜の厚さは 1000\AA とする。熱酸化によって酸化珪素膜209を形成したのち、基板

を、アンモニア雰囲気（1気圧、100%）、400℃に保持させる。そして、この状態で基板に対して、波長0.6~4μm、例えば、0.8~1.4μmにピークをもつ赤外光を30~180秒照射し、酸化珪素膜209に対して窒化処理を施す。なおこの際、雰囲気中に0.1~10%のHClを混入してもよい。

【0103】赤外線の光源としてはハロゲンランプを用いる。赤外光の強度は、モニターの単結晶シリコンウェハー上の温度が900~1200℃の間にあるように調整する。具体的には、シリコンウェハーに埋め込んだ熱電対の温度をモニターして、これを赤外線の光源にフィードバックさせる。本実施例では、昇温は、一定で速度は50~200℃/秒、降温は自然冷却で20~100℃とする。この赤外光照射は、珪素膜を選択的に加熱することになるので、ガラス基板への加熱を最小限に抑えることができる。（図6（B））

【0104】引き続き、スパッタリング法によって、厚さ3000~8000Å、例えば6000Åのアルミニウム（0.01~0.2%のスカンジウムを含む）を成膜する。そして、アルミニウム膜をバタニングして、ゲート電極210を形成する。（図2（C））

【0105】さらに、このアルミニウムの電極の表面を陽極酸化して、表面に酸化層211を形成する。この陽極酸化は、酒石酸が1~5%含まれたエチレングリコール溶液で行う。得られる酸化層211の厚さは2000Åである。なお、この酸化層211は、後のイオンドーピング工程において、オフセットゲート領域を形成する厚さとなるので、オフセットゲート領域の長さを上記陽極酸化工程で決めることができる。（図6（D））

【0106】次に、イオンドーピング法（プラズマドーピング法とも言う）によって、活性層領域（ソース/ドレイン、チャネルを構成する）にゲート電極部、すなわちゲート電極210とその周囲の酸化層211をマスクとして、自己整合的にN導電型を付与する不純物（ここでは燐）を添加する。ドーピングガスとして、フォスフィン（PH₃）を用い、加速電圧を60~90kV、例えば80kVとする。ドーズ量は $1 \times 10^{15} \sim 8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 、例えば、 $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ とする。この結果、N型の不純物領域212と213を形成することができる。図からも明かなように不純物領域とゲート電極とは距離xだけ離れたオフセット状態となる。このようなオフセット状態は、特にゲート電極に逆電圧（NチャネルTFTの場合はマイナス）を印加した際のリーク電流（オフ電流ともいう）を低減する上で有効である。特に、本実施例のようにアクティブマトリクスの画素を制御するTFTにおいては良好な画像を得るために画素電極に蓄積された電荷が逃げないようにリーク電流が低いことが望まれるので、オフセットを設けることは有効である。

【0107】その後、レーザー光の照射によってアニールを行った。レーザー光としては、KrFエキシマレーザー（波長248nm、パルス幅20nsec）を用いるが、他のレーザーであってもよい。レーザー光の照射条件は、エネルギー密度が200~400mJ/cm²、例えば250mJ/cm²とし、一か所につき2~10ショット、例えば2ショット照射した。このレーザー光の照射時に基板を200~450℃程度に加熱することによって、効果を増大せしめてもよい。（図6（E））

【0108】続いて、厚さ6000Åの酸化珪素膜214を層間絶縁物としてプラズマCVD法によって形成する。さらに、スピンコーティング法によって透明なポリイミド膜215を形成し、表面を平坦化する。このようにして形成された平面上にスパッタ法によって厚さ800Åの透明導電性膜（ITO膜）を成膜し、これをバタニングして画素電極216を形成する。

【0109】そして、層間絶縁物214、215にコンタクトホールを形成して、金属材料、例えば、窒化チタンとアルミニウムの多層膜によってTFTの電極・配線217、218を形成する。最後に、1気圧の水素雰囲気中350℃、30分のアニールを行い、TFTを有するアクティブマトリクスの画素回路を完成する。（図6（F））

【0110】〔実施例7〕図7に本実施例の作製工程の断面図を示す。まず、基板（コーニング7059）501上にスパッタリング法によって厚さ2000Åの酸化珪素の下地膜102を形成する。基板は、下地膜の成膜の前もしくは後に、歪み温度よりも高い温度でアニールをおこなった後、0.1~1.0℃/分で歪み温度以下まで徐冷すると、その後の温度上昇を伴う工程（本発明の熱酸化工程およびその後の熱アニール工程を含む）での基板の収縮が少なく、マスク合わせが用意となる。コーニング7059基板では、620~660℃で1~4時間アニールした後、0.03~1.0℃/分、好ましくは、0.1~0.3℃/分で徐冷し、400~500℃まで温度が低下した段階で取り出すとよい。

【0111】次に、プラズマCVD法によって、厚さ500~1500Å、例えば1000Åの真性（I型）の非晶質珪素膜を成膜する。そして、実施例1で示した方法により非晶質珪素膜の結晶化を行う。その後、窒素雰囲気（大気圧）、600℃、48時間アニールして結晶化させ、珪素膜を10~1000μm角の大きさにバタニングして、島状の珪素膜（TFTの活性層）503を形成する。（図7（A））

【0112】その後、70~90%の水蒸気を含む1気圧、500~750℃、代表的には600℃の酸素雰囲気中水素/酸素=1.5~1.9の比率でパイロジェニック反応法を用いて形成する。かかる雰囲気中において、3~5時間放置することによって、珪素膜表面を酸

化させ、厚さ500~1500Å、例えば1000Åの酸化珪素膜504を形成する。注目すべき歯、かかる酸化により、初期の珪素膜は、その表面が50Å以上減少し、結果として、珪素膜の最表面部分の汚染が、珪素-酸化珪素界面には及ばないようになる。すなわち、清浄な珪素-酸化珪素界面が得られたことになる。酸化珪素膜の厚さは酸化される珪素膜の2倍であるので、1000Åの厚さの珪素膜を酸化して、厚さ1000Åの酸化珪素膜を得た場合には、残った珪素膜の厚さは500Åということになる。

【0113】一般に酸化珪素膜（ゲイト絶縁膜）と活性層は薄ければ薄いほど移動度の向上、オフ電流の減少という良好な特性が得られる。一方、初期の非晶質珪素膜の結晶化はその膜厚が大きいほど結晶化させやすい。したがって、従来は、活性層の厚さに関して、特性とプロセスの面で矛盾が存在していた。本実施例はこの矛盾を初めて解決したものであり、すなわち、結晶化前には非晶質珪素膜を厚く形成し、良好な結晶性珪素膜を得る。そして、次にはこの珪素膜を酸化することによって珪素膜を薄くし、TFTとしての特性を向上させるものである。さらに、この熱酸化においては、再結合中心の存在しやすい非晶質成分、結晶粒界が酸化されやすく、結果的に活性層中の再結合中心を減少させるという特徴も有する。このため製品の歩留りが高まる。

【0114】熱酸化によって酸化珪素膜504を形成したのち、基板を一酸化二窒素雰囲気（1気圧、100%）、600℃で2時間アニールする。（図7（B））引き続いて、減圧CVD法によって、厚さ3000~8000Å、例えば6000Åの多結晶珪素（0.01~0.2%の燐を含む）を成膜する。そして、珪素膜をパターンニングして、ゲイト電極505を形成する。さらに、この珪素膜をマスクとして自己整合的に、イオンドーピング法（プラズマドーピング法とも言う）によって、活性層領域（ソース/ドレイン、チャネルを構成する）にN導電型を付与する不純物（ここでは燐）を添加した。ドーピングガスとして、フォスフィン（ PH_3 ）を用い、加速電圧を60~90kV、例えば80kVとした。ドーズ量は $1 \times 10^{15} \sim 8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 、例えば、 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ とした。この結果、N型の不純物領域506と507が形成された。また同時にチャネル形成領域511が自己整合的に形成される。

【0115】その後、レーザー光の照射によってアニールを行った。レーザー光としては、KrFエキシマレーザー（波長248nm、パルス幅20nsec）を用いたが、他のレーザーであってもよい。レーザー光の照射条件は、エネルギー密度が200~400mJ/cm²、例えば250mJ/cm²とし、一か所につき2~10ショット、例えば2ショット照射した。このレーザー光の照射時に基板を200~450℃程度に加熱することによって、効果を増大せしめてもよい。（図7（C））

【0116】また、この工程は、近赤外光によるランプアニールによる方法でもよい。近赤外線は非晶質珪素よりも結晶化した珪素へは吸収されやすく、1000℃以上の熱アニールにも匹敵する効果的なアニールを行うことができる。その反面、ガラス基板（遠赤外光はガラス基板に吸収されるが、可視・近赤外光（波長0.5~4μm）は吸収されにくい）へは吸収されにくいので、ガラス基板を高温に加熱することがなく、また短時間の処理ですむので、ガラス基板の縮みが問題となる工程においては最適な方法であるといえる。

【0117】続いて、厚さ6000Åの酸化珪素膜508を層間絶縁物としてプラズマCVD法によって形成する。この層間絶縁物としてはポリイミドを利用してもよい。さらにコンタクトホールを形成して、金属材料、例えば、窒化チタンとアルミニウムの多層膜によってTFTの電極・配線509、510を形成する。最後に、1気圧の水素雰囲気中で350℃、30分のアニールを行い、TFTを完成させる。（図7（D））

【0118】上記に示す方法で得られたNチャネル型TFTの移動度は $110 \sim 150 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、S値は0.2~0.5V/桁であった。また、同様な方法によってソース/ドレインにホウ素をドーピングしたPチャネル型TFTも作製したところ、移動度は $90 \sim 120 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、S値は0.4~0.6V/桁であり、公知のPVD法やCVD法によってゲイト絶縁膜を形成した場合に比較して、移動度は2割以上高く、S値は20%以上も減少した。また、信頼性の面からも、本実施例で作製されたTFTは1000℃の高温熱酸化によって作製されたTFTにひけをとらない良好な結果を示した。

【0119】〔実施例8〕本実施例はアクティブマトリクス型の液晶表示装置に本発明を利用する場合の例を示す。図8のアクティブマトリクス型の液晶表示装置の一方の基板の概要を示した上面図を示す。

【0120】図において、61はガラス基板であり、62はマトリクス状に構成された画素領域であり、画素領域には数百×数百の画素が形成されている。この画素の一つ一つにはスイッチング素子としてTFTが配置されている。この画素領域のTFTを駆動するためのTFTを複合化したデコーダドライバーが配置されているのが周辺ドライバー及びデコーダ領域62である。画素領域63とドライバー領域62とは同一絶縁表面を有する基板61上に一体化されて形成されている。かくして、この同一絶縁表面上に複数のTFTを設けて薄膜集積回路をより低温、短時間で形成することができるようになった。

【0121】ドライバー領域62に配置されるTFTは大電流を流す必要があり、高い移動度が必要とされる。また、画素領域63に配置されるTFTは画素電極の電荷を保持率を固める必要があるため、オフ電流（リーク

21

電流)が少ない特性が必要とされる。例えば、画素領域63に配置されるTFTは、図6に示すTFTを用いることができる。

【0122】

【効果】触媒元素を導入して低温で短時間で結晶化させた結晶性珪素膜を用いて、半導体装置を作製することで、生産性が高く、特性のよいデバイスを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例の作製工程を示す

【図2】 実施例の作製工程を示す。

【図3】 実施例に作製工程を示す。

【図4】 実施例の作製工程を示す。

22

【図5】 実施例の作製工程を示す。

【図6】 実施例の作製工程を示す。

【図7】 実施例の作製工程を示す。

【図8】 実施例の構成を示す。

【符号の説明】

11・・・ガラス基板

12・・・非晶質珪素膜

13・・・ニッケルを含有した酸化珪素膜

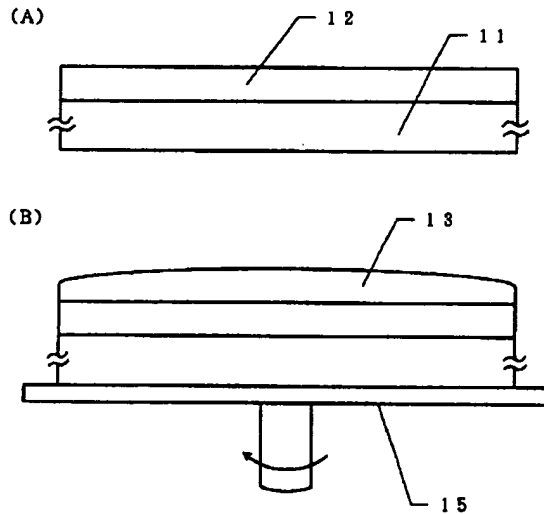
15・・・スピナー

10 23・・・ニッケルを含有した酸化珪素膜

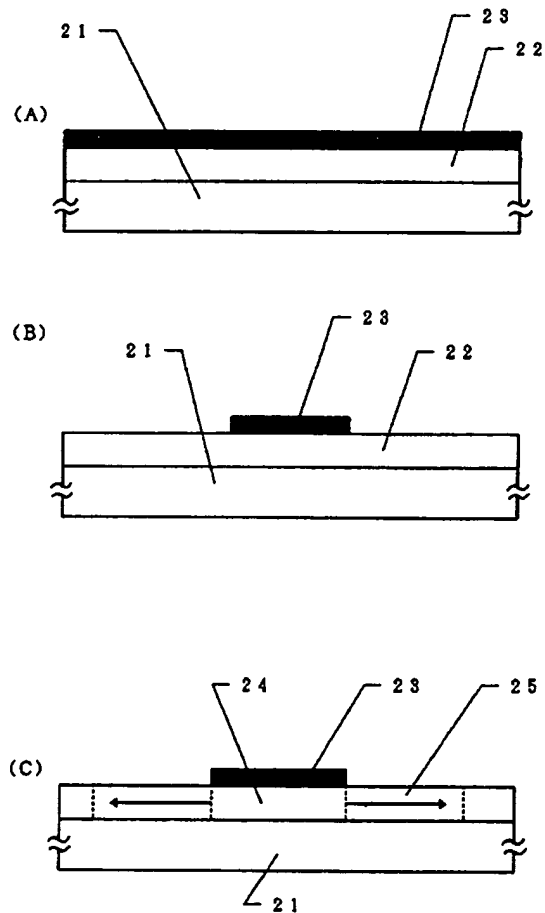
33・・・酸化珪素膜

34・・・ニッケルを含有した酸化珪素膜

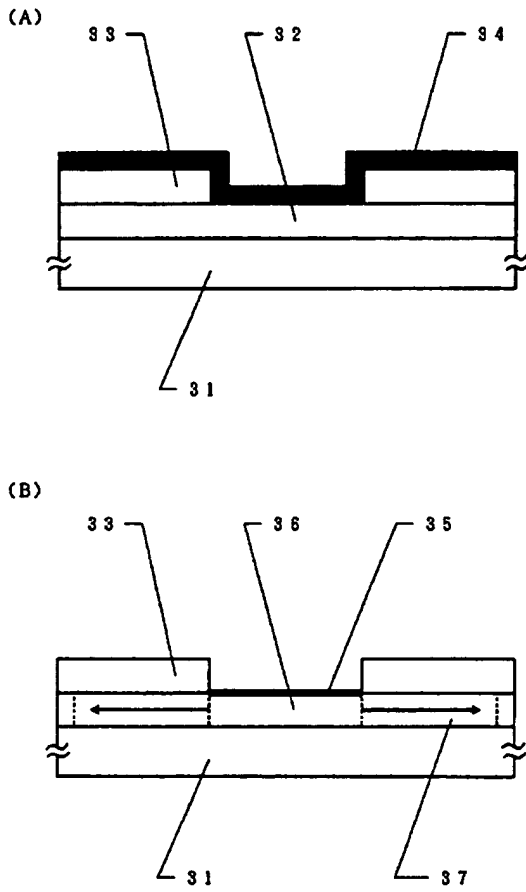
【図1】



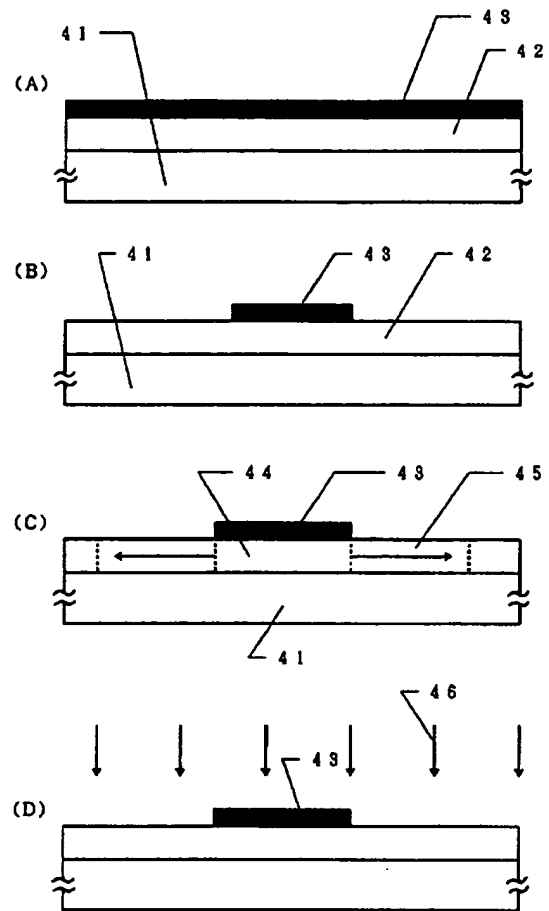
【図2】



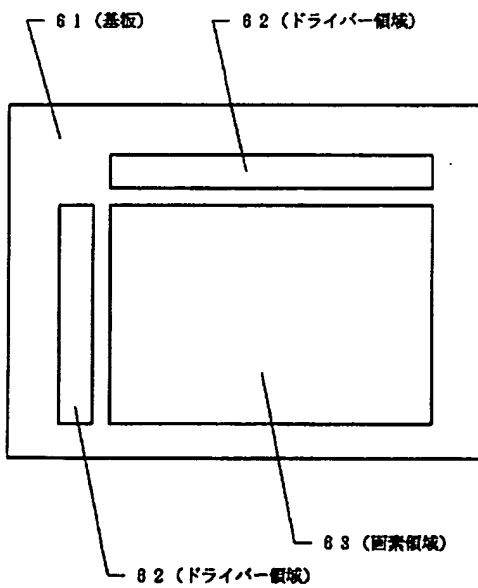
【図3】



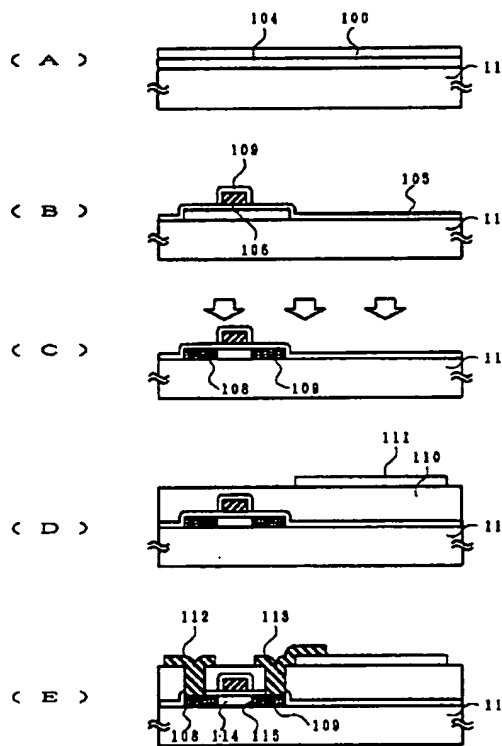
【図4】



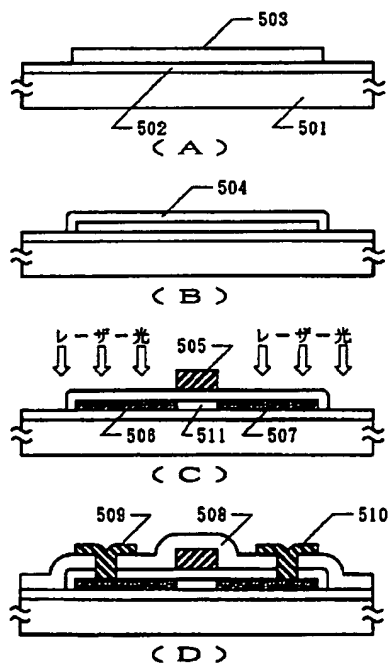
【図8】



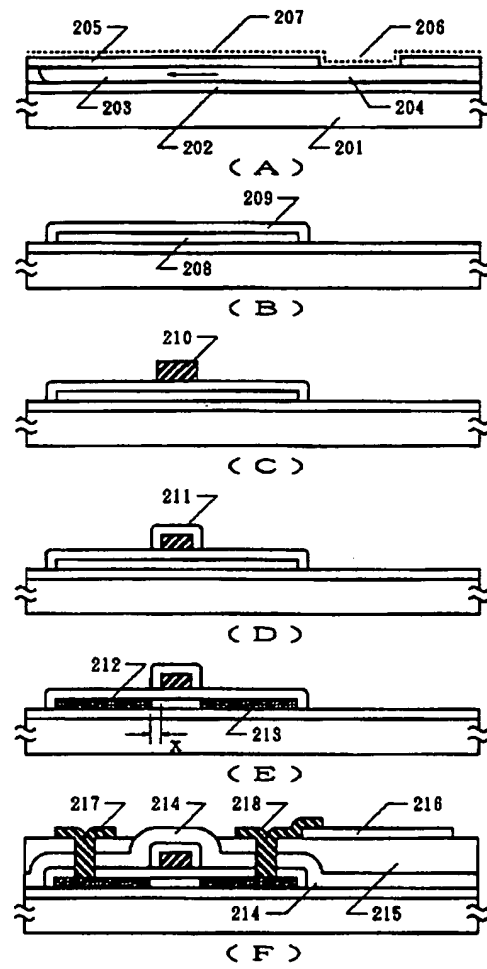
【図5】



【図7】



【図6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

H 0 1 L 21/336

31/10

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所